

(19)



(11)

EP 4 019 966 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.06.2022 Patentblatt 2022/26

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
G01N 33/18 (2006.01) C02F 1/00 (2006.01)
B01J 47/00 (2017.01) G01N 27/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21208410.7**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
G01N 33/1846; B01J 47/00; C02F 1/00;
G01N 33/18

(22) Anmeldetag: **16.11.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **MionTec GmbH**
51377 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **Mauer, Dieter**
51377 Leverkusen (DE)

(74) Vertreter: **Erbacher, Martin**
Boehmert & Boehmert
Anwaltpartnerschaft mbB
Pettenkofferstrasse 22
80336 München (DE)

(30) Priorität: **22.12.2020 DE 102020134596**

(54) VERFAHREN ZUM BESTIMMEN DER KIESELSÄURE-KONZENTRATION UND/ODER DER TOC-KONZENTRATION AM ENDE EINER VOLLENTSALZUNGSSTRASSE

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen der Kieselsäure-Konzentration und/oder der TOC-Konzentration am Ende einer Vollentsalzungsstraße, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen der Vollentsalzungsstraße, die zumindest ein Ionenaustauschersystem umfasst, wobei das Ionenaustauschersystem zumindest eine Kationenaustauscherstufe und zumindest eine Anionenaustauscherstufe umfasst;
- b) Betreiben der Vollentsalzungsstraße durch Durchleiten einer zu entsalzenden Lösung durch das Ionenaustauschersystem;
- c) Messen von n pH-Werten pH_1 bis pH_n der Lösung nach der Anionenaustauscherstufe während des Betriebs der Vollentsalzungsstraße zu verschiedenen Zeit-

punkten t_1 bis t_n ;

d) Berechnen eines Mittelwerts $pH_{\text{gemittelt}}$ aus den pH-Werten pH_1 bis pH_n ;

e) Messen eines aktuellen pH-Werts pH_{n+1} zu einem Zeitpunkt t_{n+1} , wobei der Zeitpunkt t_{n+1} zeitlich nach dem Zeitpunkt t_n liegt;

f) Berechnen einer pH-Differenz ΔpH zwischen dem Mittelwert $pH_{\text{gemittelt}}$ und dem aktuellen pH-Wert pH_{n+1} nach $\Delta pH = pH_{\text{gemittelt}} - pH_{n+1}$; und

g) Bestimmen der Kieselsäure-Konzentration nach der Anionenaustauscherstufe der Vollentsalzungsstraße und/oder der TOC-Konzentration nach der Anionenaustauscherstufe der Vollentsalzungsstraße aus der pH-Differenz ΔpH .

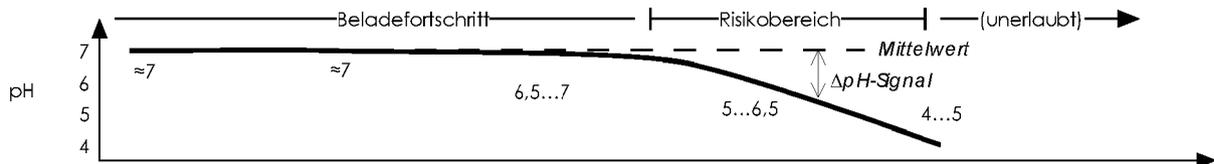


Fig. 1

EP 4 019 966 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen der Kieselsäure-Konzentration und/oder der TOC-Konzentration am Ende einer Vollentsalzungsstraße.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Mittels einer Vollentsalzungsstraße können durch Vollentsalzung sämtliche im Wasser gelösten Salze entfernt werden. Eine Vollentsalzungsstraße (VE-Straße) besteht immer aus einer Kationen- (KAT) und Anionenaustauscherstufe (AN). Aufgrund der durch einen Rieseler entfernten Anteile an HCO_3^- ist der für den AN verbleibende anionische Anteil des Salzgehaltes immer kleiner als der kationische Anteil. Daher müssen VE-Straßen auf diese variablen Rohwassersituationen genau ausgelegt werden.

[0003] Das Problem bei der Berechnung der notwendigen Kapazitäten ist das unterschiedliche Alterungsverhalten der beiden Harzklassen. KATs verlieren ihre Kapazität fast nicht, während dies bei ANs der Fall ist. Daher wird die AN-Seite in der Praxis überdimensioniert und ist zu Beginn der Verwendung eines Ionenaustauschers kapazitätsmäßig größer als die KAT-Seite. In dieser Lebensphase erfolgt ein Durchbruch von Ionen in der VE-Straße am Beladeende über den sogenannten Na-Schlupf (das am wenigsten selektive Kation) durch den (kapazitätsmäßig kleineren) KAT. Nach ein paar Jahren sind beide Kapazitäten gleich und der Durchbruch kann sowohl über den KAT, als auch über den AN (über Kieselsäure, abgekürzt als SiO_2) erfolgen. Nach weiteren Betriebsjahren erfolgt er dann immer über die Kieselsäure. Dies ist jedoch problematisch, da SiO_2 im VE-Wasser unbedingt vermieden werden muss.

[0004] Ein weiteres Problem, das beim Betrieb einer Vollentsalzungsstraße auftritt, sind organische Moleküle im Kesselspeisewasser. Entsprechende organische Moleküle werden unter Kesselbedingungen weitgehend zu Säuren oxidiert, welche ein Korrosionspotential besitzen und daher auf ein Minimum reduziert werden sollten. Die Quelle dieser organischen Moleküle ist üblicherweise VE-Zusatzwasser, welches über die VE-Anlage aus dem Organik-haltigen Rohwasser erzeugt wird. Die Bindungsstärke (Selektivität) dieser organischen Anionen auf dem AN ist typischerweise nicht hoch, so dass beim Durchbruch der AN-Seite nicht nur SiO_2 auftritt, sondern auch Organik (gemessen als TOC; *total organic carbon*). Das Durchbruchverhalten ist zwar vielfach erforscht worden, aber aufgrund der Vielgestalt organischer Moleküle nicht einheitlich. Trotzdem muss ein erhöhter Schlupf solcher organischer Säureanionen erkannt werden. Oft geschieht es, dass TOC bereits früh während des Beladelaufes und nicht erst am Beladeende erhöht im VE-Wasser erscheint.

[0005] Grundsätzlich ist ein Durchbruch des KAT gewünscht, da Na^+ leicht über den Leitfähigkeitsanstieg nach einer starkbasischen Anionenaustauscherstufe (SBA) detektiert werden kann und Na^+ als schlupfendes Ion unkritisch ist. Diese Messtechnik ist in jeder VE-Straße vorhanden und man versucht, die Auslegung mit so viel Kapazitätsreserve auf der AN-Seite auszustatten, dass dieser Wunschzustand möglichst lange erhalten bleibt.

[0006] Jedenfalls wird aber nach einer gewissen Zeit (die nur vom Grad der AN-Überdimensionierung abhängt), die Asymmetrierung doch in die falsche Richtung drehen und dann muss die Anlage dies anzeigen.

[0007] In der Praxis ergibt sich hinsichtlich der gedrehten Asymmetrie das Problem, dass die Kieselsäure (und auch andere unerwünschte schwache Säuren) durchzubrechen beginnen, ohne dass die Leitfähigkeit spürbar (über das Rauschen hinaus) ansteigt. Der pH-Wert fällt während dieser Zeit zwar ab, zeigt allerdings ebenfalls ein so starkes Rauschen, dass ein Rückschluss auf einen Kieselsäure und/oder TOC-Durchbruch auf dieser Grundlage in der Praxis mit gängigen und im akzeptablen Kostenrahmen liegenden pH-Messeinrichtungen nicht möglich ist.

[0008] Gemäß dem Stand der Technik werden dafür entweder teure online-Silikometer (photometrische Analysengeräte) eingesetzt oder diese Drehung der Asymmetrierung bleibt, in einfacheren Anlagen, unerkannt und führt dann zu zunehmendem SiO_2 -Schlupf, welcher sehr kritisch für den Dampfturbinenbetrieb ist. Gleichermaßen steigt bei solchen Anlagen das Risiko des unerkannten erhöhten TOC-Schlupfes.

[0009] Bei größeren Anlagen mit erhöhtem Gefährdungspotential durch SiO_2 -Durchbruch wird gemäß dem Stand der Technik ein online-Silikometer eingesetzt. Dieses wird dann meist aufgrund des hohen Preises von > 10 k€ mit einem Eingangsmultiplexer für mehrere Messpunkte gleichzeitig genutzt. Dies führt zu dem Problem, dass wichtige Kanäle mit schneller Änderungsgeschwindigkeit (nach SBA) gleichrangig mit langsam veränderlichen Messstellen (Kondensat, Speisewasser) verarbeitet werden. Somit werden oft Messintervalle von bis zu 1,5 Stunden erreicht. Das reicht für andere Messungen gut aus, ist für den VE-Straßen-AN aber in der Regel zu langsam. Eine Lösung wäre es, mehrere dieser teuren Geräte parallel zu verwenden, was allerdings zu einer signifikanten Kostenerhöhung führen würde.

[0010] Zur Bestimmung des Durchbruchs organischer Moleküle wird gemäß dem Stand der Technik in wenigen (eher großen) Anlagen ein online-TOC-Analysator eingesetzt, welcher typisch zwischen 15 und 30 k€ kostet. Auch hier ist die Analysenfrequenz ca. 15 min, welche durch die aufgrund des Gerätepreises verwendeten Eingangsmultiplexer noch um Faktoren von 2...6 erhöht wird.

[0011] Vollentsalzungsanlagen des Stands der Technik werden etwa in Mauer, Dieter: Vorgehensweisen gegen Chemikalienkostenanstieg in Vollentsalzungsanlagen bei Harzalterung. In: VGB PowerTech, 2012, No. 5, S. 80-84

beschrieben.

[0012] Es ist die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe, ein Verfahren für den Betrieb einer Vollentsalzungsstraße bereitzustellen, das Nachteile des Stands der Technik überwindet, insbesondere ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, ein Drehen der Asymmetrierung entweder zuverlässig zu erkennen, um Gegenmaßnahmen einzuleiten, oder bei bereits gedrehter Asymmetrierung den Durchbruch nicht nur des Na, sondern auch der SiO_2 zuverlässig zu erkennen. Ebenso sollen erhöhte TOC-Werte erkannt werden, unabhängig davon wann diese innerhalb des Beladelaufes auftreten.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Bestimmen der Kieselsäure-Konzentration und/oder der TOC-Konzentration am Ende einer Vollentsalzungsstraße, umfassend die Schritte: a) Bereitstellen der Vollentsalzungsstraße, die zumindest ein Ionenaustauschersystem umfasst, wobei das Ionenaustauschersystem zumindest eine Kationenaustauscherstufe und zumindest eine Anionenaustauscherstufe umfasst; b) Betreiben der Vollentsalzungsstraße durch Durchleiten einer zu entsalzenden Lösung durch das Ionenaustauschersystem; c) Messen von n pH-Werten pH_1 bis pH_n der Lösung nach der Anionenaustauscherstufe während des Betriebens der Vollentsalzungsstraße zu verschiedenen Zeitpunkten t_1 bis t_n ; d) Berechnen eines Mittelwerts $\text{pH}_{\text{gemittelt}}$ aus den pH-Werten pH_1 bis pH_n ; e) Messen eines aktuellen pH-Werts pH_{n+1} zu einem Zeitpunkt t_{n+1} , wobei der Zeitpunkt t_{n+1} zeitlich nach dem Zeitpunkt t_n liegt; f) Berechnen einer pH-Differenz ΔpH zwischen dem Mittelwert $\text{pH}_{\text{gemittelt}}$ und dem aktuellen pH-Wert pH_{n+1} nach $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{gemittelt}} - \text{pH}_{n+1}$; und g) Bestimmen der Kieselsäure-Konzentration nach der Anionenaustauscherstufe der Vollentsalzungsstraße und/oder der TOC-Konzentration nach der Anionenaustauscherstufe der Vollentsalzungsstraße aus der pH-Differenz ΔpH .

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren hat große wirtschaftliche Vorteile, da es keine teuren online-Analysengeräte benötigt, sondern einfache, kostengünstige pH-Wert-Messgeräte zur quantitativen Ermittlung von SiO_2 und/oder organischen Säuren verwendet. Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die quantitative Ermittlung von SiO_2 und/oder organischen Säuren mit einer überraschend hohen Messgenauigkeit.

[0015] Als Kieselsäuren werden die Sauerstoffsäuren des Siliziums bezeichnet. Die einfachste Kieselsäure ist Monokieselsäure (Orthokieselsäure) $\text{Si}(\text{OH})_4$ oder auch H_4SiO_4 . Sie ist eine schwache Säure ($\text{pK}_{s1} = 9,51$; $\text{pK}_{s2} = 11,74$) und neigt zur Kondensation. Wasserabspaltungen führen zu Verbindungen wie Dikieselsäure (Pyrokieselsäure) $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ und Trikieselsäure $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$. Cyclische (ringförmige) Kieselsäuren sind z. B. Cyclotrikieselsäure und Cyclotetrikieselsäure mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}]_n$. Polymere werden gelegentlich als Metakieselsäure (H_2SiO_3 , $[\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}]_n$) bezeichnet. Kondensieren diese niedermolekularen Kieselsäuren weiter, bilden sich amorphe Kolloide (Kieselgel). Allgemeine Summenformel aller Kieselsäuren ist $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$. Als Summenformel wird häufig $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ angegeben; das Wasser ist bei Kieselsäuren jedoch kein Kristallwasser, sondern kann nur durch eine chemische Reaktion abgespalten werden und bildet sich aus konstitutionell gebundenen Hydroxygruppen. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Kieselsäure hinsichtlich einer Einheit SiO_2 angegeben.

[0016] Der gesamte organische Kohlenstoff (*total organic carbon*, TOC) ist ein Summenparameter und gibt die Summe des gesamten organischen Kohlenstoffs in einer Probe an. Er ist das Maß für den Gehalt an organischem Kohlenstoff in einer Probe. Der TOC schließt damit anorganisch gebundenen Kohlenstoff aus, wie zum Beispiel Carbonat, Hydrogencarbonat oder CO_2 .

[0017] Eine Vollentsalzungsstraße dient dem Entfernen von Salzen aus Wasser, d. h. von Salzen, die in Wasser gelöst sind. Eine Vollentsalzungsstraße (VE-Strasse) umfasst eine Kationen- (KAT) und Anionenaustauscherstufe (AN). Bei der Vollentsalzung werden sämtliche im Wasser gelösten Salze durch die Kombination von starksaurem Kationenaustauscher (evtl. unter Vorschaltung eines schwachsauren Kationenaustauschers) und starkbasischem Anionenaustauscher (evtl. unter Vorschaltung eines schwachbasischen Anionenaustauschers) entfernt. In der ersten Entsalzungsstufe erfolgt der Austausch aller Kationen gegen Wasserstoffionen. Die Konzentrationen der Anionen bleiben unverändert, d.h. es entstehen neben CO_2 in der Regel auch starke Säuren wie Salzsäure HCl , Salpetersäure HNO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4 . Dieser Vorgang wird deshalb auch als Entbasung bezeichnet. Die Regenerierung der Kationenaustauscher erfolgt vorzugsweise mit Salzsäure. Der saure Ablauf aus dem Kationenaustauscher wird in der zweiten Stufe über einen Anionenaustauscher geleitet. Wird ein schwachbasischer Austauscher eingesetzt, werden nur die Mineralsäuren entfernt (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). Wird dagegen ein starkbasischer Austauscher eingesetzt, kann auch Kieselsäure entzogen werden. Damit entsteht im Idealfall entmineralisiertes Wasser. Die Regeneration dieser Anionenaustauscher kann mit starken Basen wie z.B. Natronlauge erfolgen.

[0018] Ionenaustauscher oder Ionenaustauscher sind Materialien, mit denen gelöste Ionen durch andere Ionen gleichnamiger Ladung (d. h. Kationen oder Anionen) ersetzt werden können; es findet ein Ionentausch statt. Ionenaustauscher sind als Säulen, die mit einem Ionenaustauschermaterial gefüllt sind, oder als Membranen bekannt und werden von der zu behandelnden Lösung durchströmt. Die auszutauschenden Ionen werden am Ionenaustauschermaterial gebunden, das seinerseits dafür eine äquivalente Ladungsmenge von vorher gebundenen Ionen in die Lösung abgibt.

[0019] Je nachdem welche Art von Ionen ausgetauscht werden soll, unterscheidet man Kationenaustauscher und

Anionenaustauscher. Im Fall eines Kationenaustauschers ist die aktive Gruppe eine anionische Gruppe, wie beispielsweise Sulfonsäure oder Carbonsäure, mit dissoziierbarem Kation. Man unterscheidet schwach saure Kationenaustauscher (etwa Carboxylgruppen) und stark saure (etwa Sulfonsäuregruppen).

[0020] Anionenaustauscher enthalten stark basische Gruppen, etwa quartäre Ammoniumgruppen als aktive Gruppen, die ihr Gegenion austauschen können. Generell werden Anionenaustauscher, die als Typ I und Typ II bezeichnet werden, verwendet. Die Unterscheidung der beiden Typen I und II bezieht sich auf die Eigenschaften für thermische Beständigkeit und Austauschkapazität. Ein Typ I-Anionenaustauscher ist thermisch stabiler, hat aber eine geringere Austauschkapazität als ein Typ II-Austauscher. Die austauschaktive Gruppe des Typ I-Austauschers ist beispielsweise eine Trialkylammonium-Gruppe ($-N^+(CR_3)_3$). Beim Typ II ist beispielsweise mindestens eine der drei Alkylgruppen durch eine Hydroxyalkylgruppe ersetzt.

[0021] Schwach basische Austauscher können Aminogruppen enthalten, an die die Anionen freier Säuren angelagert werden. Die Säureanionen sind reversibel gebunden. Mit Laugen werden bei der Regeneration die freien Aminogruppen wieder zurückgebildet. Abhängig vom Typ der Aminogruppe - primäre ($-NH_2$), sekundäre ($-NHR$) oder tertiäre Aminogruppe ($-NR_2$) - ist die Basizität der Austauscher leicht unterschiedlich.

[0022] Die zu entsalzende Lösung ist eine wässrige Lösung eines oder mehrerer Salze.

[0023] Der pH-Wert ist ein Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung. Er ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität und eine dimensionslose Zahl. Der pH-Wert einer Lösung kann mit unterschiedlichen Methoden ermittelt werden, etwa durch Potentiometrie. Auf dem Prinzip der Potentiometrie beruhen die meisten handelsüblichen pH-Meter. Dabei wird eine mit Pufferlösung gefüllte Glasmembrankugel in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht. Durch die Neigung der Wasserstoffionen, sich in dünner Schicht an Silikatgruppen der Glasoberfläche anzulagern, baut sich je nach pH-Differenz eine galvanische Spannung zwischen der Innen- und der Außenseite der Kugel auf. Diese elektromotorische Kraft wird mittels zweier Bezugselektroden gemessen, von denen sich eine innerhalb der Glaskugel und die andere in einem Referenzelektrolyten befindet.

[0024] Erfindungsgemäß werden n pH-Werte der Lösung, die die Anionenaustauscherstufe der Vollentsalzungsstraße verlässt, gemessen. Der erste pH-Wert ($n=1$) wird zum Zeitpunkt t_1 gemessen, der zweite pH-Wert ($n=2$) wird zum Zeitpunkt t_2 gemessen usw.

[0025] Typischerweise werden pH-Werte mit einem Aufzeichnungsintervall von ca. 1 sec. gemessen. Alle Berechnungen erfolgen dann ebenso in diesem Sekundentakt. Es kann vorgesehen sein, dass während des Verfahrens 100 bis 1000 pH-Werte aufgezeichnet werden, " n " also von 100 bis 1000 ist. Die pH-Werte werden während der gesamten Beladung der Vollentsalzungsstraße aufgezeichnet. Die Dauer der Beladung ist hierbei typischerweise zwischen 6 und 60 h. Eine Archivierung der Messwerte kann beispielsweise alle 20 bis 2.000 sec, je nach Beladedauer der Vollentsalzungsstraße und gewählter Punktzahl, erfolgen.

[0026] Zu Beginn des Beladelaufes können während der ersten ca. 5 bis 10 % der gesamten Dauer der Beladung die Messwerte noch ignoriert werden, da die pH-Werte oft noch auf einen Gleichgewichtswert einschwingen.

[0027] Danach kann die Mittelwertbildung über die ab dann archivierten Messwerte starten. Diese Mittelwertbildung enthält dann eine fortwährend steigende Zahl der in der Mittelwertbildung enthaltenen Messwerte beginnend mit 1. Zur Mittelwertbildung werden vorzugsweise nur die archivierten Messwerte (vorzugsweise maximal weniger als 100 bis 1000) herangezogen.

[0028] Die Differenzbildung kann dann im Sekundentakt (bzw. der im Messgerät gewählten Messrate) zwischen dem aktuellen pH-Wert und dem alle ca. 20...2000 sec aktualisierten Mittelwert erfolgen. Die Erkennungszeit liegt also prinzipiell in der Größenordnung einer Sekunde, während das Rauschen von der in der Mittelwertbildung bereits eingerechneten Punktzahl abhängt.

[0029] Es kann ferner vorgesehen sein, dass das erfindungsgemäße Verfahren einen Schritt des Kalibrierens eines Messgeräts, das zum Messen der pH-Werte verwendet wird, umfasst, wobei das Kalibrieren in einem Zeitraum zwischen einem Zeitpunkt t_0 und dem Zeitpunkt t_1 erfolgt, wobei t_0 ein Zeitpunkt ist, der nach dem Beginn des Betriebes der Vollentsalzungsstraße liegt und ein Zeitraum zwischen dem Beginn des Betriebes der Vollentsalzungsstraße und t_0 etwa 5 % der Gesamtzeit des Betriebes der Vollentsalzungsstraße ist; und ein Zeitraum zwischen dem Beginn des Betriebes der Vollentsalzungsstraße und t_1 etwa 10 % der Gesamtzeit des Betriebes der Vollentsalzungsstraße ist. -In diesem Fall wird berücksichtigt, dass zum Beladebeginn fast nie ein SiO_2 -Schlupf auftritt. Diese "Totzeit" über die ersten etwa 5-10 % der Zeit, bezogen auf die Dauer des gesamten Verfahrens, wird in dieser Ausführungsform genutzt, damit sich das Ionenaustauschersystem und die Messgeräte (insbesondere die Messgeräte, die für die Bestimmung der pH-Werte verwendet werden) in eine stabile Situation begeben können. Während dieses initialen Zeitraums kann die Messrichtung keine Aussage über SiO_2 -Gehalte tätigen.

[0030] Zur Berechnung des Mittelwerts werden grundsätzlich alle gemessenen pH-Werte zwischen dem Beginn des Verfahrens (t_1) und dem zuletzt bestimmten pH-Wert berücksichtigt. Die Entwicklung dieses Mittelwertes zeigt ein immer weiter sinkendes Rauschen, je weiter die Beladung fortschreitet, da die Zahl der zur Berechnung benutzten Messwerte immer weiter zunimmt.

[0031] Das Berechnen des Mittelwerts $pH_{\text{gemittelt}}$ in Schritt d) kann gemäß der folgenden Formel (I) erfolgen

$$pH_{\text{gemittelt}} = \frac{pH_n}{n} + pH_{n-1,\text{gemittelt}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (I)$$

5 wobei n die Anzahl der nach t_1 gemessenen pH-Werte $pH_{\text{gemittelt}}$ zum Zeitpunkt der Bildung des Mittelwerts ist; und $pH_{n-1,\text{gemittelt}}$ der Mittelwert $pH_{\text{gemittelt}}$ zum Zeitpunkt t_{n-1} ist. Es kann vorgesehen sein, dass das Bestimmen in Schritt g) gemäß der folgenden Formel (II) erfolgt

$$10 \quad c_{(\text{SiO}_2+\text{TOC})} = B + K \cdot (10^{\Delta pH} - 1) \quad (II)$$

wobei $c_{(\text{SiO}_2+\text{TOC})}$ die gesamte Konzentration von Kieselsäure und TOC nach der Anionenaustauscherstufe in ppb ist; B von 0,01 bis 20 ppb, vorzugsweise von 1 bis 20 ppb, darüber hinaus bevorzugt von 4 bis 8 ppb ist; K von 30 bis 200 ppb, vorzugsweise 50 bis 100 ppb, am meisten bevorzugt 60 bis 70 ppb ist.

15 **[0032]** Die Konstante B ist ein Basiswert (Grundkonzentration an SiO_2 und TOC), der typischerweise zwischen 0,01 bis 20 ppb liegen kann (in der Praxis oft zwischen 3 bis 10 ppb) und bei $\Delta pH=0$, also früh während der Beladung, erhalten wird.

[0033] Die Konstante K wird empirisch ermittelt.

20 **[0034]** Darüber hinaus kann vorgesehen sein, dass das Ionenaustauschersystem eine zweiten Kationenaustauscherstufe umfasst; die zweite Kationenaustauscherstufe Na^+ -Ionen aus der zu entsalzenden Lösung bindet und H^+ -Ionen freisetzt; die zu entsalzende Lösung durch die zweiten Kationenaustauscherstufe geleitet wird nachdem die zu entsalzende Lösung durch die Anionenaustauscherstufe geleitet wurde; und die Schritte c) bis g) durchgeführt werden nachdem die zu entsalzenden Lösung durch die zweiten Kationenaustauscherstufe geleitet wurde. Hierdurch können störende und nichts aussagende Anteile im Wasser selektiv entfernt werden, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der pH-Messung um einen Faktor 20 bis 40 zu verbessern.

25 **[0035]** Ebenso kann vorgesehen sein, dass das Messen des pH-Werts der Lösung nach der Anionenaustauscherstufe mittels einer Vorrichtung erfolgt, die sowohl Mittel zum Messen der Leitfähigkeit als auch Mittel zum Messen des pH-Werts umfasst.

30 **[0036]** Eine zusätzliche Messung der Leitfähigkeit, vorzugsweise ebenfalls nach der Anionenaustauscherstufe, kann durchgeführt werden, um die Verlässlichkeit der pH-Messung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu kontrollieren und den Verbrauch der optional enthaltenden zweiten Kationenaustauscherstufe festzustellen. Nach einigen Monaten oder nach einer starken "Überfahung" erreicht die Leitfähigkeit nach der zweiten Kationenaustauscherstufe regelmäßig nicht mehr Werte $< 0,3 \mu\text{S}/\text{cm}$. Dies zeigt dann, dass die Messung nicht mehr zuverlässig ist und die zweite Kationenaustauscherstufe durch eine frische Füllung ersetzt werden muss.

35 **[0037]** Es kann ferner vorgesehen sein, dass die Vorrichtung ferner weitere Mittel zum Messen der Leitfähigkeit und/oder Mittel zum Messen des pH-Werts umfasst, die es erlauben, die Leitfähigkeit und/oder den pH-Wert der zu entsalzenden Lösung in der Vollentsalzungsstraße vor dem Verlassen der Anionenaustauscherstufe zu bestimmen.

[0038] Ebenso kann hierbei vorgesehen sein, dass die Vorrichtung ferner eine oder mehrere Mittel umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus einem Computer, einem Bildschirm und einer Software, die das gleichzeitige Durchführen des Verfahrens für zwei oder mehr Vollentsalzungsstraße erlaubt, besteht.

40 **[0039]** Eine entsprechende Vorrichtung, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Messung des pH-Werts und ggf. der Leitfähigkeit verwendet werden kann, ist das kommerziell erhältliche Mi-Vision-System.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

45 **[0040]** Im Folgenden soll die Erfindung unter Bezugnahme auf die beigelegten Figuren anhand konkreter Ausführungsbeispiele im Detail beschrieben werden. Die hinsichtlich der konkreten Beispiele genannten Merkmale sind hierbei nicht notwendigerweise wesentlich, um die Erfindung zu realisieren. Vielmehr versteht der Fachmann, dass nur Teile der beschriebenen Merkmale zusammen mit anderen äquivalenten Austauschmitteln zur Verwirklichung der Erfindung beitragen können.

Fig. 1: Mittelwert des pH und aktueller pH in Abhängigkeit vom Beladefortschritt;

Fig. 2: Korrelation zwischen der Differenz aus aktuellem und gemitteltem (pH und $\text{SiO}_2 + \text{TOC}$)-Konzentration; und

55

Fig. 3: Vergleich von Werten der SiO_2 Konzentration, die durch unterschiedliche Verfahren erhalten werden.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren beruht in wesentlichen Teilen darauf, sehr kleine Abweichungen vom Normal-

pH-Wert zu messen und zahlenmäßig zu interpretieren. Um eine ständige Notwendigkeit zur Nachkalibrierung dieser Messzelle zu vermeiden, wird erfindungsgemäß ein pH-Mittelwert unter stärkerer Betonung der Werte kurz nach Beginn des Beladelaufes gebildet. Die Mittelwertbildung erfolgt als gleitender Mittelwert mit einer linear steigenden Trägheit mit fortschreitendem Beladelauf. Wenn also der gemessene pH plötzlich zu fallen beginnt, wird der Mittelwert aufgrund seiner Trägheit erst einmal "geradeaus weiterlaufen", also deutlich langsamer absinken.

[0042] Dieses der Erfindung zugrundeliegende Prinzip wird in der Fig. 1 gezeigt.

[0043] Das ΔpH -Signal wird als Differenz von Mittelwert (der vorangehenden Messungen) - (aktuellem) Messwert berechnet. Es wurde überraschenderweise durch die Erfinder festgestellt, dass das ΔpH -Signal, potenziert und mit einer empirisch zu bestimmenden Konstante multipliziert, eine genaue Berechnung des SiO_2 - und TOC-Gehalts ermöglicht.

Beispiel 1 (Technikums-VE-Anlage)

[0044] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde im standardmäßigen Betrieb einer Vollentsalzungsstraße (mit einer Kationenaustauscherstufe bestehend aus schwachsauer Stufe (WAC) - starksauer Stufe (SAC), Rieseler sowie einer Anionenaustauscherstufe bestehend aus schwachbasischer Stufe (WBA) und starkbasischer Stufe (SBA)) mit dem Zweck, eine salzhaltige Lösung zu entsalzen, der pH-Wert der Lösung nach der Anionenaustauscherstufe wiederholt bestimmt.

[0045] Die Zulaufkonzentration war weitgehend konstant und betrug 2,25 meq/l Kationen, 0,81 meq/l Mineralsäureanionen (FMA) und 1,44 meq/l HCO_3^- . Die Restleitfähigkeit nach dieser VE-Straße lag mit ca. 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im guten, üblichen Bereich. Sie zeigte bis zum Durchbruch der Kieselsäure noch keinen messbaren Anstieg. Ein Beladeende über Na-Durchbruch durch den KAT trat also nicht auf und der Durchbruch über Kieselsäure wurde beobachtet.

[0046] Zur Messung des pH-Werts wurde ein kommerziell erhältliches Mi-Vision-Evaluierungssystem verwendet.

[0047] Die gemeinsame Konzentration an Kieselsäure und TOC wurde anschließend gemäß den oben angegebenen Formeln (I) und (II) bestimmt, wobei B (das heißt die Konzentration bei $\Delta\text{pH}=0$) 8 ppb war und K als empirisch bestimmter Wert von 65 ppb gewählt wurde.

Vergleichsbeispiel 1 (handelsübliches analytisches Silikometer)

[0048] Die Konzentration an Kieselsäure wurde gleichzeitig mit der Kurve in Beispiel 1 mittels eines aus dem Stand der Technik bekannten online-Silikometers gemessen. Diese (teure und daher nachteilhafte) Methode ermöglicht eine genaue Bestimmung der SiO_2 -Konzentration und diente als Referenzmessung.

[0049] Die Ergebnisse der pH-Messungen des Beispiels 1 sowie die Ergebnisse der Bestimmung der gemeinsamen Konzentration an Kieselsäure und TOC nach Beispiel 1 und der Kieselsäurekonzentration nach Vergleichsbeispiel 1 werden in der Fig. 2 gezeigt.

Beispiel 2 (Großanlage im Chemiestandort Hoechst)

[0050] Das Beispiel 1 wurde an einer anderen VE-Anlage wiederholt. Es handelte sich um eine Straße bestehend aus den Stufen SAC, Rieseler, WBA, SBA mit einem Produktionsfluss von ca. 200 m³/h. Die Zulauf-Leitfähigkeit schwankte extrem stark zwischen ca. 50 und 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, da unregelmäßig Rückkehrkondensat zum Rohwasser beigemischt wurde. Diese Anlage stellte aufgrund der extremen Schwankungen im Zulauf besondere Anforderungen an die Kieselsäuremesstechnik. Auch in dieser Anlage konnte kein Na-Durchbruch durch den KAT gemessen werden, da die Harze in den AN-Stufen schon sehr alt waren und daher der SiO_2 -Durchbruch immer als erster auftrat. Dies sind ebenso wie im Beispiel 1 gute Voraussetzungen, den Kieselsäuredurchbruch detektieren zu können, bzw. sogar zu müssen.

Vergleichsbeispiel 2 (handelsübliches analytisches Silikometer)

[0051] Als Vergleichsbeispiel 2 wurde wiederum eine zu Beispiel 2 zeitgleiche Messung mit einem online Silikometer durchgeführt, welches die Kieselsäurekonzentration als Referenzkurve zeigt.

[0052] Die Ergebnisse der Bestimmung der gemeinsamen Konzentration an Kieselsäure und TOC nach Beispiel 2 und der Kieselsäurekonzentration in Vergleichsbeispiel 2 werden in der Fig. 3 gezeigt.

[0053] In den Figuren 2 und 3 wird klar gezeigt, dass eine Bestimmung der Kieselsäure-Konzentration mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens mit der Genauigkeit des deutlich teureren Referenzverfahrens (online-Silikometer) möglich ist. Messbare TOC-Werte traten in den hier aufgeführten Beispielen nicht auf.

[0054] Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung sind sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bestimmen der Kieselsäure-Konzentration und/oder der TOC-Konzentration am Ende einer Vollentsalzungsstraße, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen der Vollentsalzungsstraße, die zumindest ein Ionenaustauschersystem umfasst, wobei das Ionenaustauschersystem zumindest eine Kationenaustauscherstufe und zumindest eine Anionenaustauscherstufe umfasst;

b) Betreiben der Vollentsalzungsstraße durch Durchleiten einer zu entsalzenden Lösung durch das Ionenaustauschersystem;

c) Messen von n pH-Werten pH_1 bis pH_n der Lösung nach der Anionenaustauscherstufe während des Betriebens der Vollentsalzungsstraße zu verschiedenen Zeitpunkten t_1 bis t_n ;

d) Berechnen eines Mittelwerts $pH_{\text{gemittelt}}$ aus den pH-Werten pH_1 bis pH_n ;

e) Messen eines aktuellen pH-Werts pH_{n+1} zu einem Zeitpunkt t_{n+1} , wobei der Zeitpunkt t_{n+1} zeitlich nach dem Zeitpunkt t_n liegt;

f) Berechnen einer pH-Differenz ΔpH zwischen dem Mittelwert $pH_{\text{gemittelt}}$ und dem aktuellen pH-Wert pH_{n+1} nach $\Delta pH = pH_{\text{gemittelt}} - pH_{n+1}$; und

g) Bestimmen der Kieselsäure-Konzentration nach der Anionenaustauscherstufe der Vollentsalzungsstraße und/oder der TOC-Konzentration nach der Anionenaustauscherstufe der Vollentsalzungsstraße aus der pH-Differenz ΔpH .

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Berechnen des Mittelwerts $pH_{\text{gemittelt}}$ in Schritt d) gemäß der folgenden Formel (I) erfolgt

$$pH_{\text{gemittelt}} = \frac{pH_n}{n} + pH_{n-1, \text{gemittelt}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (I)$$

wobei n die Anzahl der gemessenen pH-Werte $pH_{\text{gemittelt}}$ zum Zeitpunkt der Bildung des Mittelwerts ist; und $pH_{n-1, \text{gemittelt}}$ der Mittelwert $pH_{\text{gemittelt}}$ zum Zeitpunkt t_{n-1} ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Bestimmen in Schritt g) gemäß der folgenden Formel (II) erfolgt

$$c_{(SiO_2+TOC)} = B + K \cdot (10^{\Delta pH} - 1) \quad (II)$$

wobei $c_{(SiO_2+TOC)}$ die gesamte Konzentration von Kieselsäure und TOC nach der Anionenaustauscherstufe in ppb ist; B von 0,01 bis 20 ppb ist; K von 30 bis 200 ppb ist.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, ferner umfassend einen Schritt des Kalibrierens eines Messgeräts, das zum Messen der pH-Werte verwendet wird, wobei das Kalibrieren in einem Zeitraum zwischen einem Zeitpunkt t_0 und dem Zeitpunkt t_1 erfolgt, wobei t_0 ein Zeitpunkt ist, der nach dem Beginn des Betriebens der Vollentsalzungsstraße liegt und ein Zeitraum zwischen dem Beginn des Betriebens der Vollentsalzungsstraße und t_0 etwa 5 % der Gesamtzeit des Betriebens der Vollentsalzungsstraße ist; und ein Zeitraum zwischen dem Beginn des Betriebens der Vollentsalzungsstraße und t_1 etwa 10 % der Gesamtzeit des Betriebens der Vollentsalzungsstraße ist.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Messen des pH-Werts der Lösung nach der Anionenaustauscherstufe mittels einer Vorrichtung erfolgt, die sowohl Mittel zum Messen einer Leitfähigkeit als auch Mittel zum Messen des pH-Werts umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Vorrichtung ferner weitere Mittel zum Messen der Leitfähigkeit und/oder Mittel zum Messen des pH-Werts umfasst, die es erlauben, die Leitfähigkeit und/oder den pH-Wert der zu entsalzenden Lösung in der Vollentsalzungsstraße vor und/oder während und/oder nach dem Verlassen der Anionenaustauscherstufe zu bestimmen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, wobei die Vorrichtung ferner eine oder mehrere Mittel umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Computer, einem Bildschirm und einer Software, die das gleich-

zeitige Durchführen des Verfahrens für zwei oder mehr Vollentsalzungsstraße erlaubt.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei

5 das Ionenaustauschersystem eine zweite Kationenaustauscherstufe umfasst;
 die zweite Kationenaustauscherstufe Na^+ -Ionen aus der zu entsalzenden Lösung bindet und H^+ -Ionen freisetzt;
 die zu entsalzende Lösung durch die zweiten Kationenaustauscherstufe geleitet wird nachdem die zu entsal-
 zende Lösung durch die Anionenaustauscherstufe geleitet wurde; und
10 die Schritte c) bis g) durchgeführt werden nachdem die zu entsalzenden Lösung durch die zweite Kationen-
 austauscherstufe geleitet wurde.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

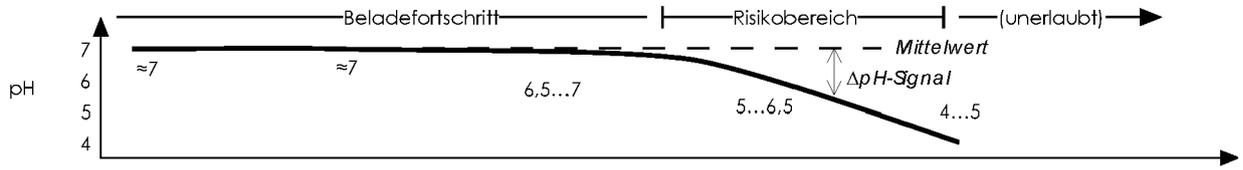


Fig. 1

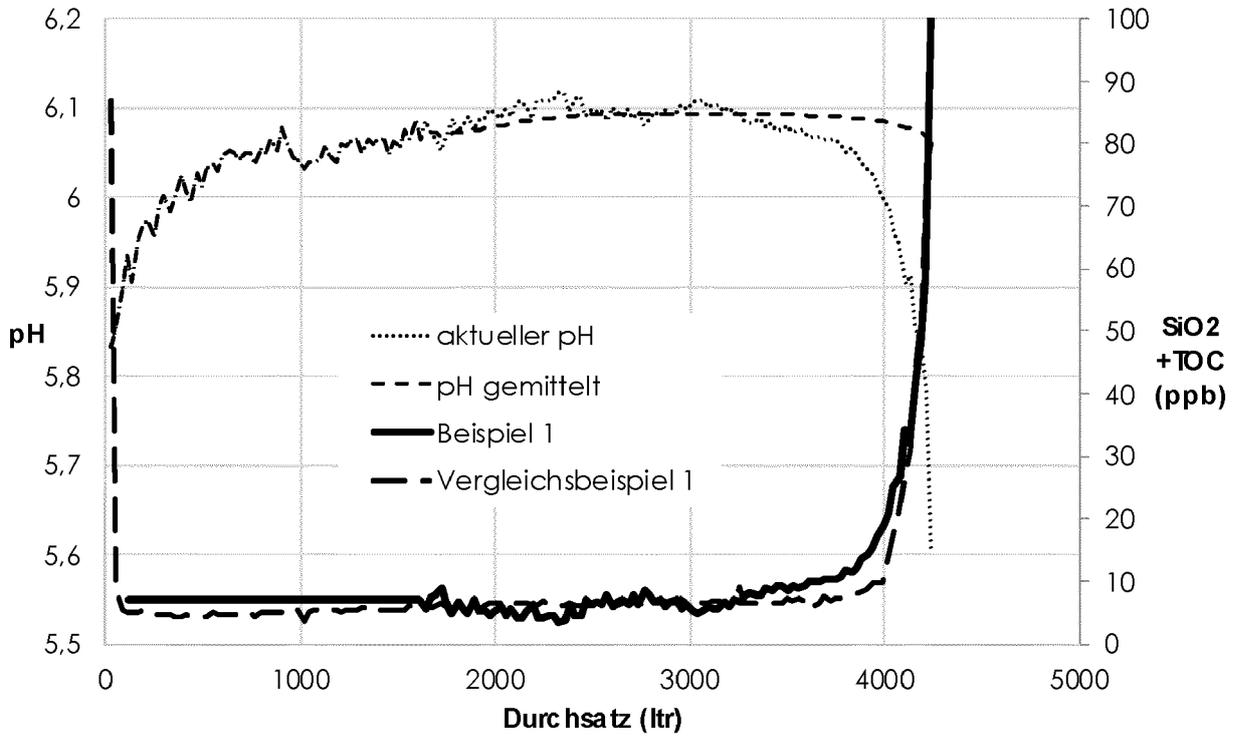


Fig. 2

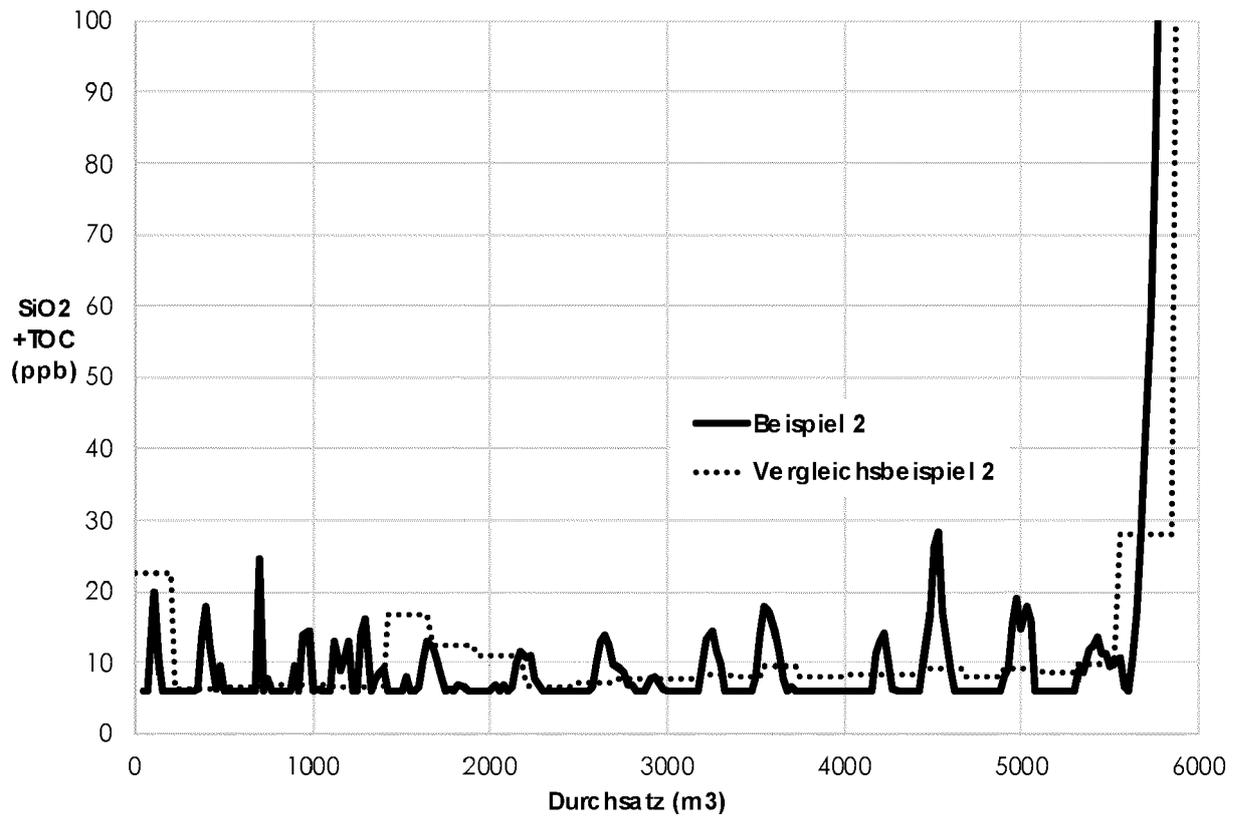


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 20 8410

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| X | US 2013/186825 A1 (MUKHOPADHYAY DEBASISH [US]) 25. Juli 2013 (2013-07-25) | 1-3, 5-8 | INV. G01N33/18 C02F1/00 B01J47/00 |
| A | * Absätze [0088], [0091], [0096] * * Absätze [0114] - [0120]; Tabellen 1-3 * ----- | 4 | |
| A | WILHELM SEBASTIAN ET AL: "Influence of pH, Temperature and Sample Size on Natural and Enforced Syneresis of Precipitated Silica", POLYMERS, Bd. 7, Nr. 12, Dezember 2015 (2015-12), Seiten 2504-2521, XP055913264, DOI: 10.3390/polym7121528 * 2.2. Influence of pH * ----- | 3 | |
| A | DE 20 2010 007452 U1 (DIALLER SABINE [DE]; HOFFMANN ANDREA [DE]; HOFFMANN JAN [DE]) 26. August 2010 (2010-08-26) * Absätze [0086], [0107] * ----- | 1-8 | |
| A | DE 40 12 099 A1 (MEYER FA RUD OTTO [DE]) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) * Seite 3, Zeilen 19-35 * * Seite 4, Zeilen 23-25 * ----- | 1-8 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) |
| | | | G01N C02F B01J C01F |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort Den Haag | | Abschlußdatum der Recherche 25. April 2022 | Prüfer Marzocchi, Olaf |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 20 8410

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-04-2022

| 10 | Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----|--|-------------------------------|---|---|
| 15 | US 2013186825 A1 | 25-07-2013 | US 2002153319 A1 US 2013062282 A1 US 2013186825 A1 US 2013213889 A1 US 2014110339 A1 | 24-10-2002 14-03-2013 25-07-2013 22-08-2013 24-04-2014 |
| 20 | DE 202010007452 U1 | 26-08-2010 | KEINE | |
| 25 | DE 4012099 A1 | 17-10-1991 | KEINE | |
| 30 | | | | |
| 35 | | | | |
| 40 | | | | |
| 45 | | | | |
| 50 | | | | |
| 55 | | | | |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **MAUER.** Dieter: Vorgehensweisen gegen Chemikalienkostenanstieg in Vollentsalzungsanlagen bei Harzalterung. *VGB PowerTech*, 2012, (5), 80-84
[0011]